

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212314

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 4/654
10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/654
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-16410
(22) 出願日 平成9年(1997) 1月30日

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 藤田 孝
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市総合研究所内
(72) 発明者 石井 公一郎
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市総合研究所内
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 α -オレフィン重合用触媒およびそれを用いる α -オレフィンの重合方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 極めて立体規則性の高い α -オレフィン重合体を高収率で得ることを可能にする、 α -オレフィン重合用触媒、及び、それを用いる α -オレフィンの重合方法。

【解決手段】 成分 (A) : 下記の成分を接触させてなる固体触媒成分

(A 1) : チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分

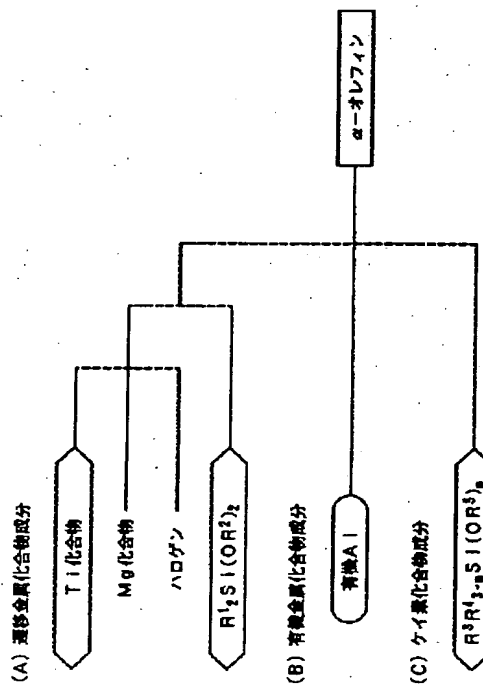
(A 2) : 一般式 $R^1_2Si(OR^2)_2$

(ここで、 R^1 は脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は炭化水素基である。) で表されるケイ素化合物

成分 (B) : 有機アルミニウム化合物成分

成分 (C) : 一般式で表されるケイ素化合物成分
 $R^3R^4_{3-m}Si(OR^5)_m$

(ここで、 R^3 は脂肪族炭化水素基であり、 R^4 は R^3 と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^5 は炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ である。) からなる触媒を使用した α -オレフィンの重合方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の成分(A)、成分(B)および成分(C)を組み合わせるα-オレフィン重合用触媒。

成分(A)：下記の成分(A1)および成分(A2)を接触させてなる固体触媒成分

成分(A1)：チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有するα-オレフィン重合用固体触媒成分

成分(A2)：下記の一般式で表されるケイ素化合物
一般式 $R^1_2Si(OR^2)_2$

(ここで、 R^1 はケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわちα-位炭素原子が2級の炭素原子の脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は炭化水素基である。)

成分(B)：有機アルミニウム化合物成分

成分(C)：下記の一般式で表されるケイ素化合物成分
一般式 $R^3R^{4-3-m}Si(OR^5)_m$

(ここで、 R^3 はケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわちα-位炭素原子が3級の炭素原子の脂肪族炭化水素基であり、 R^4 は R^3 と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^5 は炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ である。)

【請求項2】成分(A1)の電子供与体が、フタル酸ジエステル化合物、酢酸セロソルブエステル化合物、フタル酸ジハライド化合物およびジエーテル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載のα-オレフィン重合用触媒。

【請求項3】成分(A2)のケイ素化合物の一般式中の、 R^1 がシクロペンチル基または置換シクロペンチル基であることを特徴とする、請求項1に記載のα-オレフィン重合用触媒。

【請求項4】成分(C)のケイ素化合物の一般式中の、 R^4 が直鎖状脂肪族炭化水素基、アルコキシ基またはアミノ基であることを特徴とする、請求項1に記載のα-オレフィン重合用触媒。

【請求項5】請求項1～4のいずれか一項に記載のα-オレフィン重合用触媒を用いて、α-オレフィンを重合または共重合することを特徴とする、α-オレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、α-オレフィン重合用触媒およびそれを用いるα-オレフィンの重合方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、特定の固体触媒成分、有機アルミニウム化合物成分およびケイ素化合物成分を組み合わせる触媒であり、また、それを用いてα-オレフィンの重合を行うことにより、立体規則性の極めて高い重合体を高い収率で得ることができる、α-オレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、チタン、マグネシウム、ハロゲン

および電子供与体を必須成分として含有する固体成分を使用してα-オレフィンの高立体規則性重合体を高収率で製造するという提案が数多くなされている(例えば、特開昭57-63310号、同57-63311号、同57-63312号、同58-138705号、同58-138706号、同58-138711号各公報参照)。これらの中で、前記固体触媒成分と有機アルミニウム化合物成分とを併用してなる重合用触媒は実用性の高いものである。

10 【0003】しかしながら、本発明者らが知るところでは、この触媒系においても生成するα-オレフィン重合体の立体規則性は十分とは言えないため、特に最近の高結晶性α-オレフィン重合体の要望される分野においては、更なる改善が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、なお一層立体規則性を向上させたα-オレフィン重合体を製造する触媒およびその重合方法が求められていた。

【0005】

20 【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題を解決するために、各種触媒成分について鋭意検討を行った結果、特定のケイ素化合物を接触処理させることにより調製された固体触媒成分、有機アルミニウム化合物成分および特定のケイ素化合物成分を組み合わせることにより、極めて高い立体規則性のα-オレフィン重合体を高収率で提供できることを見出し、本発明に到達した。

【0006】即ち、本発明によるα-オレフィン重合用触媒は、下記の成分(A)、成分(B)および成分

30 (C)を組み合わせるα-オレフィン重合用触媒。
成分(A)：下記の成分(A1)および成分(A2)を接触させてなる固体触媒成分

成分(A1)：チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有するα-オレフィン重合用固体触媒成分

成分(A2)：下記の一般式で表されるケイ素化合物
一般式 $R^1_2Si(OR^2)_2$

(ここで、 R^1 はケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわちα-位炭素原子が2級の炭素原子の脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は炭化水素基である。)

成分(B)：有機アルミニウム化合物成分

成分(C)：下記の一般式で表されるケイ素化合物成分
一般式 $R^3R^{4-3-m}Si(OR^5)_m$

(ここで、 R^3 はケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわちα-位炭素原子が3級の炭素原子の脂肪族炭化水素基であり、 R^4 は R^3 と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^5 は炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ である。)

40 【0007】本発明はまた、上記の触媒を使用するα-オレフィンの重合方法に関する。すなわち、本発明によ

る α -オレフィンの重合方法は、上記の成分(A)、成分(B)および成分(C)を組み合わせてなる触媒に、 α -オレフィンを接触させ、重合または共重合させることを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

〈オレフィン重合用触媒〉本発明の α -オレフィン重合用触媒は、特定の成分(A)、成分(B)および成分(C)を組み合わせてなるものである。ここで「組み合わせてなる」ということは、成分が挙示のもの(すなわち、成分(A)、成分(B)および成分(C))のみであるということの意味するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が共存することを排除しない。

【0009】(1)成分(A)

本発明の触媒の成分(A)は、特定の固体成分(成分(A1))および特定のケイ素化合物(成分(A2))の接触生成物である。このような本発明の成分(A)は、上記必須三成分以外の合目的な他の成分共存を排除しない。

【0010】1)成分(A1)

本発明で用いられる固体成分(成分(A1))は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有してなる α -オレフィンの立体規則性重合用固体成分である。ここで「必須成分として含有し」ということは、挙示の四成分以外に合目的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものと存在してもよいことを示すものである。

【0011】チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を含む固体成分そのものは公知のものである。例えば、特開昭53-45688号、同54-3894号、同54-31092号、同54-39483号、同54-94591号、同54-118484号、同54-131589号、同55-75411号、同55-90510号、同55-90511号、同55-127405号、同55-147507号、同55-155003号、同56-18609号、同56-70005号、同56-72001号、同56-86905号、同56-90807号、同56-155206号、同57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号、同58-8706号、同58-32604号、同58-32605号、同58-67703号、同58-117206号、同58-127708号、同58-183708号、同58-183709号、同59-149905号、同59-149906号各公報等に記載のものが使用される。

【0012】本発明において使用されるマグネシウム源

となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。これらの中でもマグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム等の $Mg(OR^6)_{2-p}X_p$ (ここで、 R^6 は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、pは $0 \leq p \leq 2$ である。)で表されるマグネシウム化合物が好ましい。

【0013】またチタン源となるチタン化合物としては、一般式 $Ti(OR^7)_{4-q}X_q$ (ここで、 R^7 は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、qは $0 \leq q \leq 4$ である。)で表される化合物が挙げられる。具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $Ti(Oi-C_3H_7)_3$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)(On-C_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3$ 、 $Ti(Oi-C_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(OC_6H_{13})Cl_3$ 、 $Ti(OC_6H_{13})Cl_2$ 、 $Ti(OC_6H_{13})Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(Oi-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(On-C_6H_{13})_4$ 、 $Ti(On-C_8H_{17})_4$ 、 $Ti(OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9)_4$ 等が挙げられる。

【0014】また、 TiX'_4 (ここで、 X' はハロゲンである。)に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COC_1$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_4H_4O$ 等が挙げられる。

【0015】また、 $TiCl_3$ ($TiCl_4$ を水素で還元したもの、アルミニウム金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む)、 $TiBr_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2$ 、 $TiCl_2$ 、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。これらのチタン化合物の中でも $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3$ 等が好ましい。

【0016】ハロゲンは、上述のマグネシウムおよび/またはチタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、例えば $AlCl_3$ 等のアルミニウムのハロゲン化物や $SiCl_4$ 等のケイ素のハロゲン化物、 PCl_3 、 PCl_5 等のリンのハロゲン化物、 WCl_6 等のタングステンのハロゲン化物、 $MoCl_5$ 等のモリブデンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。触媒成分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

【0017】電子供与体(内部ドナー)は、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸類のエステル類、エーテル

類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体、スルホン酸エステルのような含硫黄電子供与体などを例示することができる。

・【0018】より具体的には、(イ)メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類、(ロ)フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類、(ハ)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、(ニ)アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類、

(ホ)ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸エチルセロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、α-バレロラクトン、クマリン、フタリドなどの有機酸モノエステル、または、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、コハク酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、炭酸エチレン、ノルボルナンジエニル-1,2-ジメチルカルボキシラート、シクロプロパン-1,2-ジカルボン酸-n-ヘキシル、1,1-シクロブタンジカルボン酸ジエチルなどの有機酸多価エステルの炭素数2ないし20の有機酸エステル類、

(ヘ)ケイ酸エチル、ケイ酸ブチルなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、但し、上記一般式 $R^1R^2_{3-m}Si(OR^3)_m$ および $R^4_2Si(OR^5)_2$ で表されるケイ素化合物は除く、(ト)アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類、(チ)メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、2,2-ジメチル-1,3-ジメトキ

シプロパン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-t-ブチル-2-メチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-t-ブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジメチル-1,3-ジエトキシシプロパン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジエトキシシプロパンなどの炭素数2ないし20のエーテル類、(リ)酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、(ヌ)メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、(ル)アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、(ヲ)2-(エトキシメチル)-安息香酸エチル、2-(t-ブトキシメチル)-安息香酸エチル、3-エトキシ-2-フェニルプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-s-ブチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-t-ブチルプロピオン酸エチルなどのアルコキシエステル化合物類、(ワ)2-ベンゾイル安息香酸エチル、2-(4'-メチルベンゾイル)安息香酸エチルなどのケトエステル化合物類、(カ)ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸イソプロピル、p-トルエンスルホン酸-n-ブチル、p-トルエンスルホン酸-s-ブチルなどのスルホン酸エステル類等を挙げることができる。

【0019】これらの電子供与体は、二種類以上用いることができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステル化合物、酸ハライド化合物およびエーテル化合物であり、特に好ましいのはフタル酸ジエステル化合物、酢酸セロソルブエステル化合物、フタル酸ジハライド化合物およびジエーテル化合物である。

【0020】2)成分(A2)

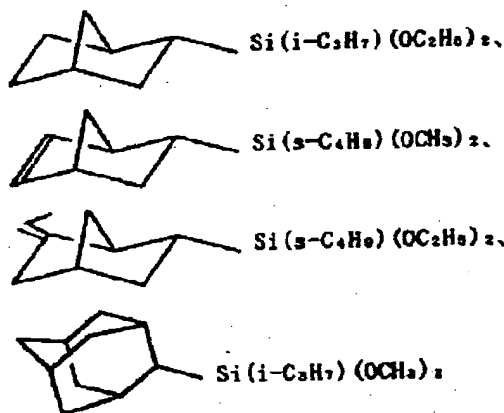
本発明で用いられるケイ素化合物(成分(A2))は、一般式 $R^1_2Si(OR^2)_2$ で表されるものである。ここで、 R^1 はケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわちα-位炭素原子が2級の炭素原子の脂肪族炭化水素基である。 R^1 が分岐脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常3~20、好ましくは3~10である。また、 R^1 が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4~20、好ましくは5~10である。さらに好ましくはシクロペンチル基、置換シクロペンチル基である。 R^2 は炭化水素基であり、好ましくは炭素数1~20、更に好

ましくは1~10の炭化水素基である。

【0021】本発明で使用し得るケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。(i-C₃H₇)₂Si(OCH₃)₂、(i-C₃H₇)₂Si(OC₂H₅)₂、(C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂、(C₅H₉)₂Si(OC₂H₅)₂、(C₅H₉)(i-C₃H₇)Si(OCH₃)₂、(C₆H₁₁)₂Si(OC₂H₅)₂、(C₆H₁₁)(i-C₃H₇)Si(OCH₃)₂、(i-C₃H₇)(s-C₄H₉)Si(OCH₃)₂、(s-C₄H₉)₂Si(OCH₃)₂、(C₅H₉)(C₆H₁₁)Si(OCH₃)₂、(2-CH₃-C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂、(2-CH₃-C₅H₉)₂Si(OC₂H₅)₂、(3-CH₃-C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂、(3-CH₃-C₅H₉)₂Si(OC₂H₅)₂、Si(i-C₃H₇)(OC₂H₅)₂、Si(s-C₄H₉)(OCH₃)₂、Si(s-C₄H₉)(OC₂H₅)₂、Si(i-C₃H₇)(OCH₃)₂

【0022】

【化1】



【0023】等を挙げることができる。これらの中で好ましいのは、(C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂、(C₅H₉)₂Si(OC₂H₅)₂、(C₅H₉)(i-C₃H₇)Si(OCH₃)₂、(C₅H₉)(C₆H₁₁)Si(OCH₃)₂、(2-CH₃-C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂、(2-CH₃-C₅H₉)₂Si(OC₂H₅)₂、(3-CH₃-C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂、(3-CH₃-C₅H₉)₂Si(OC₂H₅)₂等であり、特に好ましいのは(C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂、(2-CH₃-C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂、(3-CH₃-C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂等が挙げられる。さらに、本発明の成分(A)の製造においては、上記の必須成分の他に必要に応じて任意成分を含んでもよいことは前記の通りであるが、そのような任意成分として適当なものとしては以下の化合物を挙げることができる。

【0024】(イ) ビニルシラン化合物

ビニルシラン化合物としては、モノシラン(SiH₄)中の少なくとも一つの水素原子がビニル基(CH₂=CH-)に置き換えられ、そして残りの水素原子のうちのいくつか、ハロゲン(好ましくはCl)、アルキル基(好ましくは炭素数1~12の炭化水素基)、アリール基(好ましくはフェニル)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~12のアルコキシ基)、その他で置き換えられた構造を示すものである。

【0025】より具体的には、CH₂=CH-SiH₃、CH₂=CH-SiH₂(CH₃)、CH₂=CH-SiH(CH₃)₂、CH₂=CH-Si(CH₃)₃、CH₂=CH-SiCl₃、CH₂=CH-SiCl₂(CH₃)、CH₂=CH-SiCl(CH₃)

2、CH₂=CH-SiH(Cl)(CH₃)、CH₂=CH-Si(C₂H₅)₃、CH₂=CH-SiCl(C₂H₅)₂、CH₂=CH-SiCl₂(C₂H₅)、CH₂=CH-Si(C₂H₅)₂(C₂H₅)、CH₂=CH-Si(CH₃)(C₂H₅)₂、CH₂=CH-Si(n-C₄H₉)、CH₂=CH-Si(C₆H₅)₃、CH₂=CH-Si(CH₃)(C₆H₅)₂、CH₂=CH-Si(CH₃)₂(C₆H₅)、CH₂=CH-Si(CH₃)₂(C₆H₄C₂H₅)、(CH₂=CH)(CH₃)₂Si-O-Si(CH₃)₂(CH=CH₂)、(CH₂=CH)₂SiH₂、(CH₂=CH)₂SiCl₂、(CH₂=CH)₂Si(CH₃)₂、(CH₂=CH)₂Si(C₆H₅)₂等を例示することができる。

【0026】(ロ) 周期律表第I~III族金属の有機金属化合物

周期律表第I族~第III族金属の有機金属化合物を使用することも可能である。本発明で使用する周期律表第I族~第III族金属の有機金属化合物は、少なくとも一つの有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基としては、炭素数1~20程度、好ましくは1~6程度のヒドロカルビル基が代表的である。原子価の少なくとも一つが有機基で充足されている有機金属化合物の金属の残りの原子価(もしそれがあれば)は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基(ヒドロカルビル基は、炭素数1~20程度、好ましくは1~6程度)、あるいは酸素原子を介した当該金属(具体的には、メチルアルモキサンの場合の-O-Al(CH₃)-)その他で充足される。

【0027】このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ) メチルリチウム、n-ブチルリチウム、第三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ) ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシルエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロライド、第三ブチルマグネシウムプロマイド等の有機マグネシウム化合物、(ハ) ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、(ニ) トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルモキサン等の有機アルミニウム化合物がある。このうちでは、特に有機アルミニウム化合物が好ましい。上記任意成分(イ)および(ロ)は、一種または二種以上を組み合わせ使用することができる。これらの任意成分を使用すると、本発明の効果はより大きくなる。

【0028】成分(A)の製造

成分(A)は、成分(A)を構成する各成分を、または必要により前記任意成分を段階的にあるいは一時的に相互に接触させて、その中間および/または最後に有機溶媒、例えば炭化水素溶媒またはハロゲン化炭化水素溶媒で洗浄することによって製造することができる。その場合に、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体生成物を先ず製造し、それを前

記一般式のケイ素化合物と接触させる方式（いわば二段法）によることもできるし、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体生成物をつくる過程で既にこのケイ素化合物を存在させることによって一挙に成分（A）を製造する方式（いわば一段法）によることも可能である。好ましい方式は前者である。

【0029】前記の成分（A）を構成する各成分の接触条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触温度は、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法などがある。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン等が挙げられる。

【0030】成分（A）を構成する各成分使用量の量比は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲が好ましい。チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $0.0001 \sim 1000$ の範囲がよく、好ましくは $0.01 \sim 10$ の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および（または）マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で $0.01 \sim 1000$ の範囲がよく、好ましくは $0.1 \sim 100$ の範囲内である。成分（A2）のケイ素化合物の使用量は、成分（A）を構成するチタン成分に対するケイ素の原子比（ケイ素／チタン）で $0.01 \sim 1000$ 、好ましくは $0.1 \sim 100$ の範囲内である。

【0031】ビニルシラン化合物を使用するときのその使用量は、成分（A）を構成するチタン成分に対するモル比で $0.001 \sim 1000$ の範囲がよく、好ましくは $0.01 \sim 100$ の範囲内である。有機金属化合物を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $0.001 \sim 100$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 1$ の範囲内である。電子供与体を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $0.001 \sim 10$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 5$ の範囲内である。

【0032】成分（A）は、成分（A1）および／または成分（A2）の接触により、必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下のような製造方法により製造される。

（イ）ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体、チタン含有化合物および／またはケイ素化合物を接触させる方法。

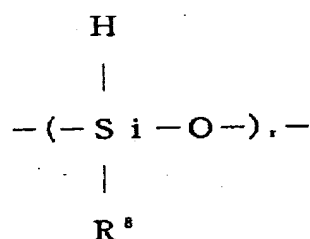
（ロ）アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、チタンハロゲン含有化合物および／またはケイ素化合物を接触させる方法。

（ハ）ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物および／またはケイ素のハロゲン化合物を接触させた反応生成物を不活性有機溶媒で洗浄後、ケイ素化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

このポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。

【0033】

【化2】



【0034】（ここで、 R^s は炭素数1～10程度の炭化水素基であり、 r はこのポリマーケイ素化合物の粘度が $1 \sim 100$ センチストークス程度となるような重合度を示す。）具体的には、メチルヒドロジェンポリシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン、フェニルヒドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロジェンポリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が好ましい。

【0035】（二）マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシドおよび／または電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、チタン化合物および／またはケイ素化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

（ホ）グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体を接触させ、次いでチタン化合物および／またはケイ素化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

（ヘ）アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤および／またはチタン化合物を電子供与体の存在下もしくは不存在下に接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

【0036】これらの製造方法の中でも（イ）、

（ハ）、（二）および（ヘ）が好ましい。成分（A）は、その製造の中間および（または）最後に不活性有機溶媒、例えば脂肪族または芳香族炭化水素溶媒（例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等）、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒（例えば、塩化

—*n*—ブチル、1,2—ジクロロエチレン、四塩化炭素、クロルベンゼン等)で洗浄することができる。

【0037】本発明で使用する成分(A)としては、ビニル基含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、スチレン類等を接触させて重合させることからなる予備重合工程を経たものを使用することもできる。予備重合を行う際に用いられるオレフィン類の具体例としては、例えば炭素数2~20程度のもの、具体的にはエチレン、プロピレン、1—ブテン、3—メチルブテン—1、1—ペンテン、1—ヘキセン、4—メチルペンテン—1、1—オクテン、1—デセン、1—ウンデセン、1—エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、1,3—ブタジエン、イソプレン、1,4—ヘキサジエン、1,5—ヘキサジエン、1,3—ペンタジエン、1,4—ペンタジエン、2,4—ペンタジエン、2,6—オクタジエン、cis—2,trans—4—ヘキサジエン、trans—2,trans—4—ヘキサジエン、1,3—ヘプタジエン、1,4—ヘプタジエン、1,5—ヘプタジエン、1,6—ヘプタジエン、2,4—ヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、1,3—シクロヘキサジエン、1,4—シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、1,3—シクロヘプタジエン、4—メチル—1,4—ヘキサジエン、5—メチル—1,4—ヘキサジエン、1,9—デカジエン、1,13—テトラデカジエン、*p*—ジビニルベンゼン、*m*—ジビニルベンゼン、*o*—ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン等がある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、 α —メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン等がある。

【0038】チタン成分と上記のビニル基含有化合物の反応条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲が好ましい。ビニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1グラムあたり0.001~100グラム、好ましくは0.1~50グラム、さらに好ましくは0.5~10グラムの範囲内である。予備重合時の反応温度は—150~150℃、好ましくは0~100℃である。そして、「本重合」、すなわち α —オレフィンの重合のときの重合温度よりも低い重合温度が好ましい。反応は、一般的に攪拌下に行うことが好ましく、そのとき*n*—ヘキサン、*n*—ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることもできる。

【0039】(2)成分(B)/有機アルミニウム化合物成分

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物成分(成分(B))の具体例としては、 $R^9_{3-s}AlX_s$ または $R^{10}_{3-t}Al(OR^{11})_t$ 。(ここで、 R^9 および R^{10} は炭素数1~20の炭化水素基または水素原子であり、 R^{11} は炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、*s*および*t*はそれぞれ $0 \leq s < 3$ 、 $0 < t < 3$ である。)で表されるものがある。

【0040】具体的には、(イ)トリメチルアルミニウ

ム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ—*n*—ヘキシルアルミニウム、トリ—*n*—オクチルアルミニウム、トリ—*n*—デシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド等が挙げられる。

【0041】これら(イ)~(ニ)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、例えば $R^{12}_{3-u}Al(OR^{13})_u$ 。(ここで、 R^{12} および R^{13} は同一または異なってもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、*u*は $0 < u \leq 3$ である。)で表されるアルキルアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムモノクロライドとの併用等が挙げられる。成分(B)の有機アルミニウム化合物成分と成分(A)の固体触媒成分中のチタン成分との割合は、 $Al/Ti = 1 \sim 1000$ モル/モルが一般的であり、好ましくは、 $Al/Ti = 10 \sim 500$ モル/モルの割合で使用される。

【0042】(3)成分(C)/ケイ素化合物成分
本発明で用いられるケイ素化合物成分(成分(C))は、一般式 $R^3R^4_{3-m}Si(OR^5)_m$ で表されるものである。ここで、 R^3 は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α —位炭素原子が3級の炭素原子の脂肪族炭化水素基であり、 R^3 が分岐脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4~20、好ましくは4~10である。また、 R^3 が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常5~20、好ましくは6~10である。 R^4 は R^3 と同一もしくは異なる炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有炭化水素基である。さらに好ましくは炭素数1~10の直鎖状脂肪族炭化水素基、アルコキシ基またはアミノ基である。 R^5 は炭化水素基であり、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~10の炭化水素基である。なお、*m*は $1 \leq m \leq 3$ である。

【0043】本発明で使用し得るケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(C_2H_5)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(n-C_3H_7)(OCH_3)_2$ 、 $(C$

$(\text{H}_3)_3\text{CSi}(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$, $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{i}(\text{OCH}_3)_3)$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{OCH}_3)_2$, $(1-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(1-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$, $(1-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(1-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Si}(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)(\text{OCH}_3)_2$ 等を挙げる ことができる。

【0044】 これらの中で好ましいのは、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{O-n-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$, $(1-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(1-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)(\text{OCH}_3)_2$ 等が挙げられる。成分 (C) のケイ素化合物成分と成分 (B) の有機アルミニウム化合物成分との割合は、 $\text{Si}/\text{Al}=0.01\sim1.0$ モル/モルが一般的であり、好ましくは、 $\text{Si}/\text{Al}=0.05\sim1.0$ モル/モルの割合で使用される。

【0045】 〈 α -オレフィンの重合〉 本発明の α -オレフィンの重合は、炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合または気相重合に適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒が用いられる。採用される重合方法は、連続式重合、回分式重合または多段式重合等いかなる方法でもよい。重合温度は、通常 $30\sim200^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $50\sim150^\circ\text{C}$ であり、そのとき分子量調節剤として水素を用いることができる。

【0046】 本発明の触媒系で重合される α -オレフィン、一般式 $\text{R}^{12}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (ここで、 R^{12} は炭素数 $1\sim20$ の炭化水素基であり、分枝基を有してもよい。) で表されるものである。具体的には、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メ

チルペンテン-1 などの α -オレフィン類がある。これらの α -オレフィンの単独重合のほかに、 α -オレフィンと共重合可能なモノマー (例えば、エチレン、 α -オレフィン、ジエン類、スチレン類等) との共重合も行うことができる。これらの共重合性モノマーはランダム共重合においては 15 重量%まで、ブロック共重合においては 50 重量%まで使用することができる。

【0047】

【実施例】

10 実施例-1

[成分 (A) の製造] 十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素した n-ヘプタン 200 ミリリットルを導入し、次いで MgCl_2 を 0.4 モル、 $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ を 0.8 モル導入し、 95°C で 2 時間反応させた。反応終了後、 40°C に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン (20 センチストークスのもの) を 48 ミリリットル導入し、 3 時間反応させた。生成した固体成分を n-ヘプタン で洗浄した。

【0048】 次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製した n-ヘプタン を 50 ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を Mg 原子換算で 0.24 モル導入した。次いで n-ヘプタン 25 ミリリットルに SiCl_4 0.4 モルを混合して 30°C 、 30 分間でフラスコへ導入し、 70°C で 3 時間反応させた。反応終了後、 n-ヘプタン で洗浄した。次いで n-ヘプタン 25 ミリリットルにフタル酸クロライド 0.024 モルを混合して、 70°C 、 30 分間でフラスコへ導入し、 90°C で 1 時間反応させた。反応終了後、 n-ヘプタン で洗浄した。次いで、 SiCl_4 0.4 モルを導入して 80°C で 6 時間反応させた。反応終了後、 n-ヘプタン で十分に洗浄して成分 (A) を製造するための固体成分とした。このもののチタン含量は 1.3 重量%であった。

【0049】 次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製した n-ヘプタン を 50 ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を 5 グラム導入し、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 1.2 ミリリットル、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 1.7 グラムを 30°C で 2 時間接触させた。接触終了後、 n-ヘプタン で十分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分 (A) を得た。このもののチタン含量は、 1.2 重量%であった。

【0050】 [プロピレンの重合] 攪拌および温度制御装置を有する内容積 1.5 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、十分に脱水および脱酸素した n-ヘプタン を 500 ミリリットル、成分 (B) としてトリエチルアルミニウムを 100 ミリグラム、成分 (C) として $(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を 28 ミリグラムおよび上記で製造した成分 (A) を 15 ミリグラム、次いで水素を 300 ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力 $=5\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、重合温度 $=75^\circ\text{C}$ 、重合時間 $=2$ 時間の条件でプロピレンを重合させた。重合終了後、得られた

ポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、180.5グラムのポリマーが得られた。濾過液からは、0.7グラムのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=18.8(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.49(g/cc)、ポリマー密度=0.9083(g/cc)であり、 ^{13}C -NMRによるアイソタクチックペンタッド分率[mmmm]=99.1(mol%)であった。

【0051】比較例-1

実施例-1の成分(A)の製造において、成分(A2)の $(\text{C}_6\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を使用しなかった以外は全く同様に行い、重合も全く同様に行った。その結果、178.3グラムのポリマーが得られた。濾過液からは、1.0グラムのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=22.1(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、ポリマー密度=0.9078(g/cc)であり、 ^{13}C -NMRによるアイソタクチックペンタッド分率[mmmm]=98.5(mol%)であった。

【0052】比較例-2

実施例-1のプロピレンの重合において、成分(C)の $(t\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を使用しなかった以外は全く同様に行い、重合も全く同様に行った。その結果、198.2グラムのポリマーが得られた。濾過液からは、1.0グラムのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=7.3(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、ポリマー密度=0.9076(g/cc)であり、 ^{13}C -NMRによるアイソタクチックペンタッド分率[mmmm]=98.6(mol%)であった。

【0053】実施例-2

実施例-1のプロピレンの重合において、成分(C)の $(t\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ のかわりに $(t\text{-C}_4\text{H}_9)(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を使用した以外は全く同様に行った。その結果、183.2グラムのポリマーが得られた。濾過液からは、0.6グラムのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=17.5(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、ポリマー密度=0.9084(g/cc)であり、 ^{13}C -NMRによるアイソタクチックペンタッド分率[mmmm]=99.4(mol%)であった。

【0054】実施例-3

実施例-1の成分(A)の製造において、成分(A2)の $(\text{C}_6\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ のかわりに $(\text{C}_6\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$

を使用して、プロピレンの重合において、成分(C)の $(t\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ のかわりに $(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Si}(O\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$ を使用した以外は全く同様に行った。その結果、179.0グラムのポリマーが得られた。濾過液からは、0.8グラムのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=19.8(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、ポリマー密度=0.9080(g/cc)であり、 ^{13}C -NMRによるアイソタクチックペンタッド分率[mmmm]=99.0(mol%)であった。

【0055】実施例-4

【成分(A)の製造】十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したトルエン 100ミリリットルを導入し、次いで $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ を10グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、 TiCl_4 20ミリリットルを導入し、90℃に昇温してフタル酸ジ-n-ブチル 2.5ミリリットルを導入し、さらに110℃に昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いで TiCl_4 20ミリリットルおよびトルエン 100ミリリットルを導入し、110℃で2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分とした。このもののチタン含量は2.6重量%であった。

【0056】次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、 $(\text{C}_6\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 1.2ミリリットルおよび $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 1.7グラムを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄し、成分(A)とした。一部を取り出して組成分析したところ、チタン含量1.8重量%であった。

【0057】【プロピレンの重合】実施例-1と全く同様の重合条件で行った。その結果、210.1グラムのポリマーが得られた。濾過液からは、1.1グラムのポリマーが得られた。また得られたポリマーは、MFR=18.9(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、ポリマー密度=0.9081(g/cc)であり、 ^{13}C -NMRによるアイソタクチックペンタッド分率[mmmm]=99.2(mol%)であった。

【0058】

【表1】

表-1

	触媒		重合体又はその物性					
	成分(A2)	成分(C)	収量 g	アタック量 g	MFR g/10分	高密度 g/cc	密度 g/cc	mmmm mol%
実施例1	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{OMe})_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_5\text{H}_9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	180.5	0.7	18.8	0.49	0.9083	99.1
実施例2	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{OMe})_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_5\text{H}_9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	183.2	0.6	17.5	0.48	0.9084	99.4
実施例3	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{OMe})_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array}$	179.0	0.8	19.8	0.48	0.9080	99.0
実施例4	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{OMe})_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_5\text{H}_9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	210.1	1.1	18.9	0.47	0.9081	99.2
比較例1	なし	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	178.3	1.0	22.1	0.47	0.9078	98.5
比較例2	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{OMe})_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_5\text{H}_9 \end{array}$	なし	198.2	1.0	7.3	0.47	0.9076	98.6

【0059】各実施例と比較例を比較すると、いずれも得られるポリマー収量に大きな差が見られず、即ち本発明では従来の高活性触媒と同程度に、高収率でポリマーが得られる上、ポリマーの立体規則性の指標であるアイソタクチックペンタッド分率[mmmm]及び密度において向上が見られ、本発明により得られるポリマーは結晶性が向上していることが判る。このポリマーの結晶性は、材料物性の剛性や耐熱性と密接な関係があるものであるため、この結果から、本発明により得られるポリマーは、

剛性や耐熱性が向上したものであることが判る。

【0060】

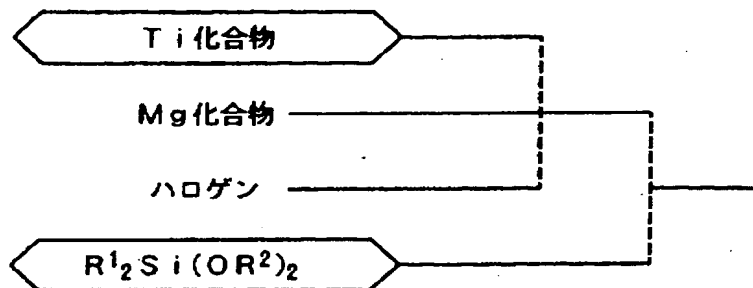
【発明の効果】本発明によれば、極めて高い立体規則性の α -オレフィン重合体を高収率で得ることが可能であるため、高剛性化・高耐熱性化の求められている自動車部品、家電部品、包装材料などの用途に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の理解を助けるためのフローチャート

【図1】

(A) 遷移金属化合物成分



(B) 有機金属化合物成分



(C) ケイ素化合物成分

